

# Pengaruh Konsentrasi Lisin Pada Pembentukan $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Hasil Proses Sintesis Hidrotermal Sebagai Anoda Baterai Ion Lithium

Muhammad Ainun Taimiyah Indra, Lukman Noerochim dan Hariyati Purwaningsih  
Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya  
Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111  
E-mail: lukman@mat-eng.its.ac.id

**Abstrak**— Penelitian tentang anoda baterai ion lithium sebagai sistem penyimpanan energi berkembang begitu pesat. Pada penelitian ini anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang akan digunakan dihasilkan dari sintesis Hidrotermal  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dengan penambahan Lisin sebagai *Hydrolysing Controlling Agent* untuk menghasilkan anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  *microsphere*. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisa pengaruh perbedaan konsentrasi lisin sebagai pereaksi hidrolisis terhadap performa elektrokimia anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang dihasilkan. Variasi Lisin yang digunakan adalah 0,5 mol, 1 mol, dan 2 mol. Dari hasil pengujian diperoleh sampel dengan penambahan lisin 2 mol menghasilkan performa terbaik. Hal ini didasarkan pada kristalinitas yang baik serta bentuk morfologi *microsphere* yang memiliki ukuran permukaan paling kecil. Hasil pengujian *charge/discharge* yang menunjukkan kapasitas spesifik mencapai 121.89 mAh/gr pada siklus pertama dan hanya mengalami *capacity fading* sebesar 28% serta menghasilkan *charge transfer resistance* yang cukup rendah mencapai 109.31  $\Omega$ .

**Kata Kunci**— :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Lisin, Sintesis Hidrotermal, Performa Elektrokimia.

## I. PENDAHULUAN

Baterai litium ion merupakan sumber energi yang paling banyak diminati saat ini. Baterai litium ion digunakan untuk berbagai aplikasi misalnya sumber energi pada mobil hibrid serta beberapa aplikasi penyimpanan energi bersih (Armand, *et al.*, 2008). Penelitian mengenai baterai litium ion terus dikembangkan. Pada tahun 2000, konsep reaksi konversi pada reaksi elektrokimia-reversibel litium mulai dikembangkan pada beberapa logam transisi oksida, seperti  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ , dan  $\text{NiO}$  (Jiang *et al.*, 2014). Logam transisi oksida merupakan material yang baik untuk anoda baterai ion litium karena kemampuan logam tersebut dalam menghantarkan kapasitas spesifik yang jauh lebih besar daripada material grafit secara teoritis yakni 372 mA h  $\text{g}^{-1}$  (Shu *et al.*, 2012).

Dari beberapa logam transisi oksida yang ada, dalam penelitian ini digunakan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematit) sebagai material penyusun anoda baterai litium ion. Material ini dipilih atas dasar keberadaannya yang melimpah di alam sehingga lebih ekonomis, ramah lingkungan, serta secara teoritis memiliki kapasitas spesifik yang tinggi yakni 1007 mA h  $\text{g}^{-1}$  (Liu H, *et al.*, 2009). Dalam aplikasi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sebagai anoda pada baterai litium ion masih memiliki kelemahan, antara lain mudah hilangnya kapasitas yang dimiliki dan *cycling rate*

baterai yang rendah (Sun *et al.*, 2013). Beberapa penelitian terdahulu telah memberikan solusi dari permasalahan tersebut yakni melakukan sintesis  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dalam struktur nano dengan morfologi yang bervariasi, misalnya partikel, kubus, tabung, batang, serta kumparan dalam skala nano (Hsu L.S, *et al.*, 2008). Struktur nano tersebut akan memfasilitasi proses transfer elektron dan ion  $\text{Li}^+$  dengan mereduksi jalur difusi antar keduanya. Selain itu, struktur nano juga mampu meningkatkan proses interkalasi kinetik dengan memberikan elektrolit sebagai kontak area yang lebih besar (Arico A.S, *et al.*, 2005).

Dari hasil penelitian sebelumnya terbukti bahwa struktur nano material  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  menunjukkan peningkatan yang signifikan dalam performa elektrokimia. Permasalahan baru ditemukan yakni material nano memiliki densitas energi volumetrik yang rendah selain juga beberapa kesulitan dalam proses *coating* pada elektroda film. Salah satu cara efektif untuk mengatasi masalah tersebut yakni dengan menyiapkan material dalam skala mikro dengan struktur nano.

Metode hidrotermal dipilih karena hemat energi, dapat melakukan pengontrolan terhadap ukuran dan morfologi dengan sempurna, kapabilitas dan fleksibilitas yang lebih besar dan simpel (Qin Yang, 2013).

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis material hematit mikro yang dirakit dengan partikel nano seragam menggunakan metode hidrotermal. Metode hidrotermal yang digunakan dipengaruhi oleh agen hidrolisis yang digunakan serta temperatur preparasi (Zhang *et al.*, 2013) menggunakan l-lisin sebagai agen hidrolisis dalam sintesis  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dari penelitian tersebut didapatkan hasil berupa struktur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mikro yang stabil dan kapasitas reversible sebesar 705 mAh  $\text{g}^{-1}$  setelah 430 siklus dengan penambahan lisin sebagai pereaksi hidrolisis. Berdasarkan fakta tersebut perlu penelitian lebih lanjut mengenai konsentrasi optimum lisin dalam menghasilkan struktur mikro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan kapasitas yang lebih besar.

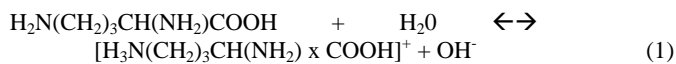
Tujuan dari penelitian ini adalah menentukan konsentrasi optimum lisin yang digunakan serta pengaruhnya terhadap performa elektrokimia anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang dihasilkan.

## II. METODOLOGI PENELITIAN

### A. Sintesis $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Proses sintesis  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dengan variasi penambahan konsentrasi lisin untuk membentuk  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mikrosfer sebagai anoda baterai ion lithium dilakukan dengan proses hidrotermal. Proses tersebut diawali dengan mencampurkan 0,5 mol, 1 mol, 2 mol serbuk lisin berwarna putih ke dalam 30 ml aquades untuk mendapatkan ion  $\text{OH}^-$  sebagai

*hydrolysis controlling agent* pembentukan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sesuai dengan reaksi kimia berikut.



Kemudian dilakukan penambahan 1 mol serbuk  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  berwarna coklat kehitaman agar ion  $\text{Fe}^+$  dihasilkan. Setelah proses penambahan lisin tersebut, selanjutnya dilakukan *stirring* yang berlangsung selama 30 menit, sehingga lisin dan  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  akan larut dalam aquades tersebut. Pada proses ini dihasilkan larutan berwarna hitam.



Kemudian dilanjutkan dengan proses hidrotermal dimana larutan prekursor yang telah homogen dimasukkan kedalam Teflon-autoclave dan dipanaskan didalam muffle furnace dengan temperature  $180^\circ\text{C}$  selama 12 jam untuk menghasilkan reaksi dengan persamaan:



Setelah proses hydrothermal berlangsung endapan dan larutan dipisahkan menggunakan centrifuge selama kurang lebih 45 menit. Kemudian didapatkan endapan tipis dibagian bawah tabung reaksi dan dilakukan pencucian dengan menggunakan air selama 2 kali untuk melutukan sisa lisin yang tersisa. Sisa endapan di drying menggunakan heater selama 2 hari dengan temperature  $90^\circ\text{C}$  untuk menguapkan kandungan air yang tersisa hingga benar-benar kering. Dalam 2 mol serbuk  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hanya dihasilkan sekitar 0,2 gram endapan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  berbentuk serbuk berwarna merah bata. Kemudian serbuk tersebut akan dikarakterisasi dengan menggunakan uji XRD dan SEM.

#### B. Proses Preparasi Elektroda Anoda $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Pada proses preparasi elektroda anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ini dilakukan dengan metode *doctor blade* berupa proses pengolesan material terhadap substrat (*Cu Foil*) yang akan dilapisi. Proses preparasi ini, dilakukan dengan pencampuran beberapa material. Material  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mikrosfer dicampurkan dengan *carbon black*, dan *polyvinylidene fluoride* (PVDF) sesuai perbandingan massa masing-masing 80:15:5. Material ditimbang sesuai perbandingan massa tersebut, lalu dicampurkan dengan menggunakan alat *mortar pestle* sehingga ketiga material tersebut tercampur secara homogen. Setelah proses pencampuran selesai, maka ditambahkan lah larutan N-Methyl-2-Pyrrolidone hingga diperoleh larutan yang cukup baik untuk proses pengolesan. Selanjutnya, proses pelapisan pada substrat (*stainless mesh*) dilakukan dengan luas  $1 \text{ cm}^2$  menggunakan metode *doctor blade*. Setelah proses pengolesan tersebut, maka elektroda dipanaskan ke dalam *muffle furnace* pada temperatur  $100^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Proses terakhir adalah menimbang masa material aktif yang sudah terlapisi pada *stainless mesh* dengan massa *stainless mesh* sebelum terlapisi.

#### C. Pengujian

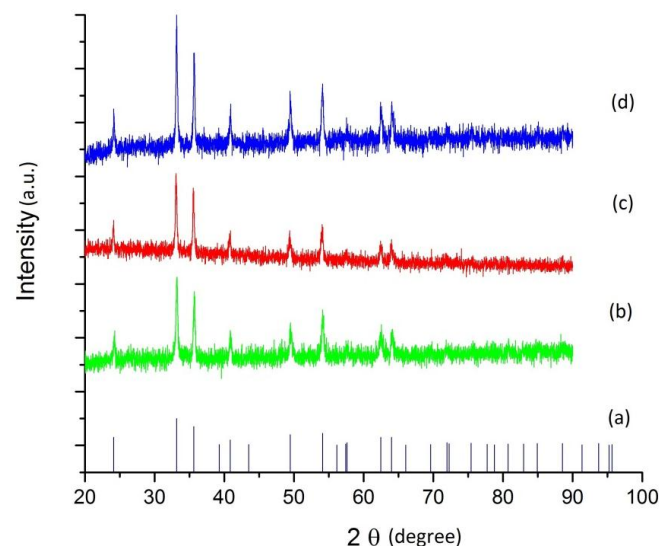
Pengujian yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi a). Karakterisasi sampel dilakukan dengan

pengujian X-Ray Diffraction (XRD) dan Scanning Electron Microscope (SEM); b.) Pengujian Performa Elektrokimia dengan menggunakan Peralatan Cyclic Voltammetry (CV), Galvanostat Charge-Discharge dan Electrical Impedance Spectroscopy (EIS).

### III. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### A. Karakterisasi XRD Serbuk $\text{Fe}_2\text{O}_3$

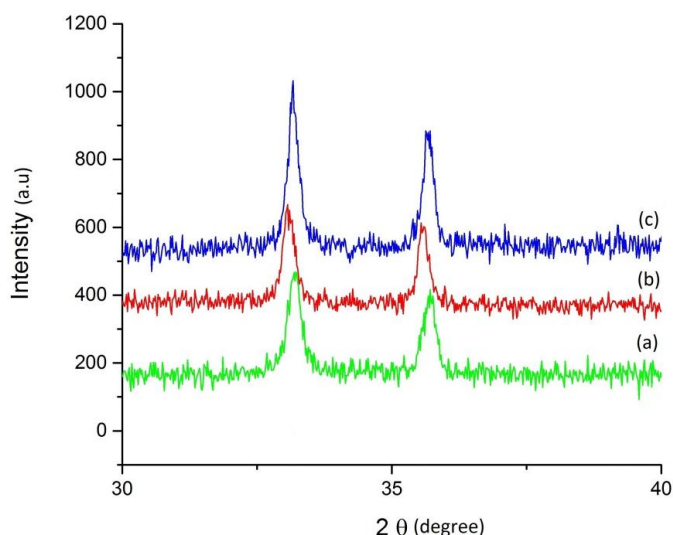
Pengujian difraksi sinar-x dilakukan dengan mengambil serbuk  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hasil sintesis yang sudah dikalsinasi, kemudian diuji menggunakan alat XRD *PANalytical* dengan range sudut  $10^\circ - 90^\circ$  menggunakan panjang gelombang  $\text{CuK}\alpha$  sebesar  $1.54060 \text{ \AA}$ . Kemudian identifikasi fasa dilakukan menggunakan software *High Score Plus* untuk menentukan persentase kecocokan puncak difraksi yang muncul terhadap acuan JCPDS No. 33-0664 dan fasa pada setiap puncak difraksi. Hasil pengujian XRD serbuk  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ditunjukkan pada Gambar 1



**Gambar 1.** Perbandingan pola difraksi dari pembentukan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dari variasi konsentrasi Lisin

Pada Gambar 1 dapat dilihat hasil pengujian difraksi sinar-x untuk sintesa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan penambahan lisin. Adapun setelah dilakukan analisa kuantitatif pada sampel menunjukkan bahwa sampel dengan penambahan 0.5 mol, 1 mol dan 2 mol lisin semua menghasilkan material  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang sesuai dengan pola difraksi standar hematit (JCPDS 33-0664) yaitu material jenis  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  yang mempunyai sifat paling stabil namun bersifat antiferromagnetik di bawah temperatur Neel ( $< 955 \text{ K}$ ) dan memiliki struktur kristal rhombohedral holohedral.

Untuk mengetahui pengaruh dari pembentukan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan variasi konsentrasi lisin secara lebih jelas maka dapat diambil beberapa sampel untuk dibandingkan salah satunya dari peak utamanya seperti pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Perbandingan peak utama dari pembentukan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dari variasi (a) JCPDS 33-0664 (b) 0.5 mol Lysin (c) 1 mol Lysin (d) 2 mol Lysin

Pada Gambar 2 tersebut dapat dilihat Perbandingan peak utama dari pembentukan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pada setiap penambahan konsentrasi lisin. Agar lebih detil nilai pertambahan intensitas dan lebar peak dapat di plot seperti pada Tabel 1

**Tabel 1.** spesifikasi intensitas dan lebar peak  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tertinggi

Sampel penambahan Lysin	Height (cts)	d-spacing (Å)	FWHM (degree)	2θ (degree)	D (nm)
0.5 mol	267.45	2.70960	0.1004	33.2138	140.95
1 mol	300.19	2.70274	0.2007	33.1467	65.711
2 mol	437.43	2.69744	0.2007	33.0603	60.094

Pada Tabel 1 apabila dilihat dari nilai intensitasnya ditunjukkan tren dimana semakin bertambahnya konsentrasi lisin yang ditambahkan maka nilai intensitasnya semakin naik yang menandakan bahwa material tersebut semakin kristalin, sedangkan nilai d-spacing semakin rendah yang menandakan semakin kecilnya jarak partikel yang terbentuk. Sehingga penambahan konsentrasi lisin membuat susunan partikel yang terbentuk lebih rapat dan teratur.

Data hasil perhitungan ukuran Kristal ketiga sampel dapat dilihat pada Table 1. Dari hasil perhitungan dengan menggunakan persamaan *Debye Scherrer* didapatkan nilai ukuran kristal pada penambahan 2 mol lisin (D) memiliki ukuran kristal yang paling kecil.

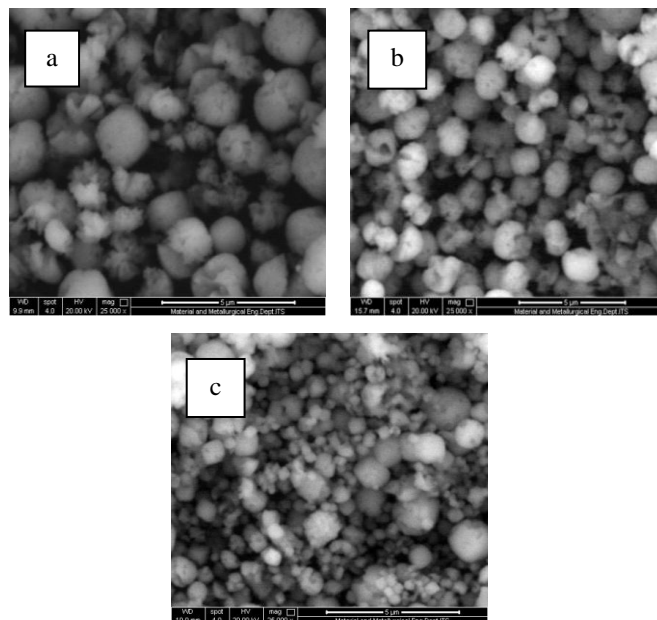
Struktur yang lebih kristalin dan ukuran partikel yang semakin kecil disebabkan oleh peran kemampuan lisin sebagai inhibitor dalam proses pembentukan inti (*nucleation*) melalui penurunan laju kristalisasi. Penambahan konsentrasi lisin berperan secara signifikan dalam penurunan ukuran kristal melalui mekanisme adsorpsi permukaan (Dhainaut, et al., 2013).

Ukuran kristal yang semakin kecil akan menurunkan *diffusion path*, meningkatkan *kinetic intercalation* serta memperbesar *contact area* dari ion lithium yang akan

meningkatkan performa elektrokimia material tersebut (Zhang et al., 2013).

#### B. Karakterisasi SEM Serbuk $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Pengamatan uji *Scanning Elektron Microscope* (SEM) dilakukan dengan mesin SEM FEI S50 yang bertujuan untuk mengamati morfologi dari sampel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Gambar 3.** Hasil uji SEM pada perbesaran 25.000 kali dari pembentukan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dari variasi (a) 0.5 mol Lysin (b) 1 mol Lysin (c) 2 mol Lysin

Pada Gambar 3 ditampilkan sampel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan masing-masing variasi komposisi lisin dengan perbesaran 25,000 kali. Pada variasi 0,5 mol Lysin menunjukkan rerata ukuran *microsphere* sebesar 0.8  $\mu\text{m}$  – 2.1  $\mu\text{m}$ , variasi 1 mol Lysin menunjukkan rerata ukuran *microsphere* sebesar 0.6  $\mu\text{m}$  – 1.6  $\mu\text{m}$ , variasi 2 mol Lysin menunjukkan rerata ukuran *microsphere* sebesar 0.15  $\mu\text{m}$  – 1.5  $\mu\text{m}$ .

Apabila mengacu pada data struktur kristal pada pengujian XRD sebelumnya yang menunjukkan ukuran kristal berkisar antara 60-140 nm sedangkan ukuran *microsphere* yang terbentuk memiliki kisaran rerata 0.15-1.5  $\mu\text{m}$  menunjukkan bahwa mekanisme *aggregation* telah terjadi.

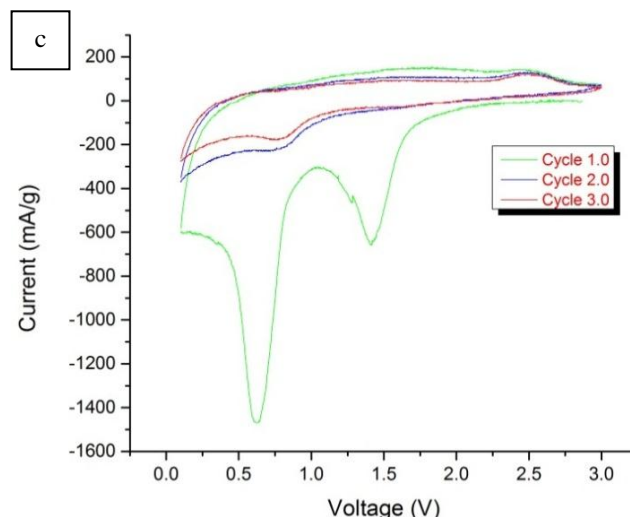
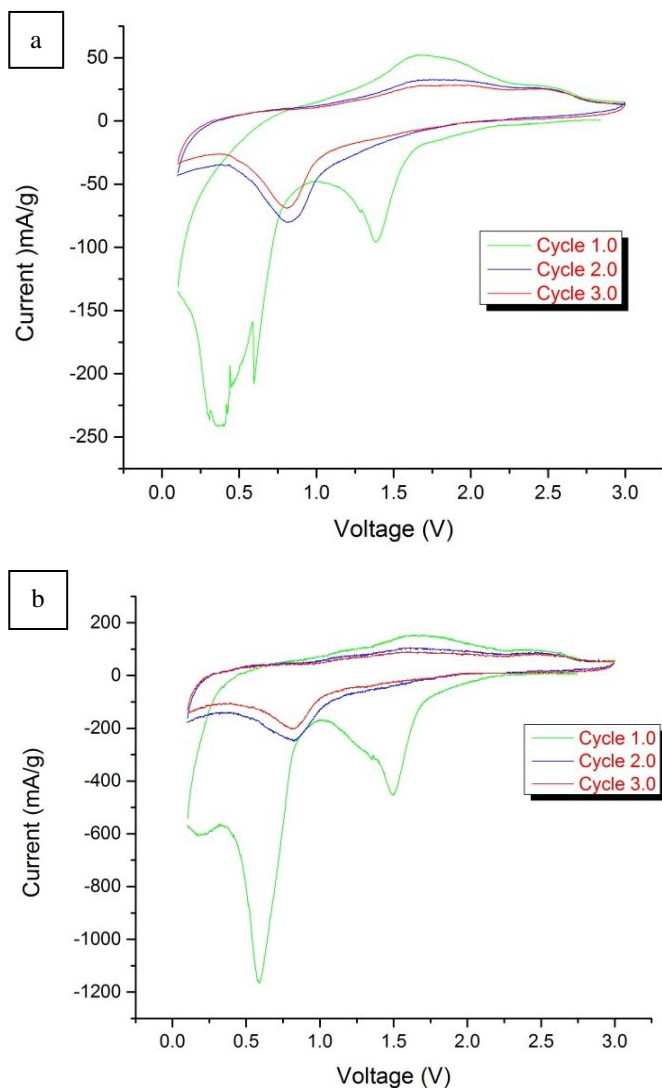
Pada ketiga sampel menunjukkan bahwa penambahan konsentrasi lisin mempengaruhi dimensi daripada morfologi yang terbentuk, semakin bertambah konsentrasi lisin dapat mengurangi ukuran *microsphere* yang terbentuk. Mekanisme pertumbuhan *microsphere* diawali dengan terjadinya *nucleation* atau pengintian, kemudian terjadi agregasi dimana antar inti yang terbentuk saling mengikat kearah memusat kemudian terjadi penggabungan antara inti-inti yang terbentuk (Zhang et al., 2013). Material  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan penambahan 2 mol lisin memiliki ukuran *microsphere* yang lebih kecil dibandingkan kedua sampel lainnya. Hal ini disebabkan oleh penambahan konsentrasi lisin memicu lebih banyak terjadinya mekanisme *aggregation* pada saat *hydrothermal* sehingga bentuk *microsphere* nampak lebih kecil.

### C. Analisa Hasil Uji Cyclic Voltammetry (CV)

Pada pengujian *cyclic voltammetry* (CV) digunakan alat WonA-Tech WBCS3000. Adapun data yang diperoleh dari hasil pengujian ini berupa kurva potensial (V) - arus (A) yang kemudian dikonversikan ke kurva potensial (V) - kapasitas ( $\text{mAg}^{-1}$ ). Pengujian ini dilakukan dalam larutan elektrolit *aqueous* 1M  $\text{LiPF}_6$  dan menggunakan Cu foil sebagai elektroda *counter*.

Adapun massa material  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang digunakan dalam pengujian ini (0.3 mg) 0.5 mol, (0.8 mg) 1.0 mol, (0.4 mg) 2.0 mol. Massa material tersebut akan digunakan untuk mendapatkan hasil kapasitas ( $\text{mAg}^{-1}$ ) pada kurva CV setelah dikonversikan dari arus (A).

Seperti dijelaskan sebelumnya, bahwa hasil dari pengujian CV adalah kurva potensial (V) - arus (A). Dengan menggunakan massa material aktif tersebut, maka kurva tersebut dapat dikonversikan ke dalam kurva potensial (V) - kapasitas ( $\text{mAg}^{-1}$ ). Pada Gambar 4 ditunjukkan kurva potensial (V) - kapasitas ( $\text{mAg}^{-1}$ ) dari material anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  untuk masing-masing variasi.



**Gambar 4.** Kurva CV dari pembentukan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dari variasi (a) 0.5 mol Lysin (b) 1 mol Lysin (c) 2 mol Lysin

Gambar 4 menunjukkan kurva hasil pengujian CV dari sampel anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang telah dicampurkan dengan dengan carbon black, dan polyvinylidene fluoride (PVDF) sesuai perbandingan massa masing-masing 80:15:5. Pada penambahan lisin 0.5 mol tampak pada Gambar 4 a) bahwa terbentuk 1 kurva puncak oksidasi dan 3 puncak reduksi pada siklus pertama (irreversible). Pada Gambar 4 b) penambahan lisin 1 mol terbentuk 1 kurva puncak oksidasi dan 2 puncak reduksi. Sedangkan pada Gambar 4 c) penambahan lisin 2 mol terbentuk 1 kurva puncak oksidasi dan 2 puncak reduksi. Data terhadap posisi potensial selama reaksi oksidasi dan reduksi dapat dilihat pada Tabel 2.

**Tabel 2** Posisi Puncak Oksidasi dan Reduksi pada pengujian cyclic voltametri dengan variasi konsentrasi lisin siklus pertama

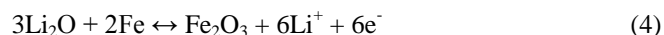
Konsentrasi Lysin (mol)	Posisi Puncak (V)			
	Reduksi 1	Reduksi 2	Reduksi 3	Oksidasi
0.5	0.356	0.595	1.385	1.76
1.0	0.625	1.41	-	1.67
2.0	0.59	1.49	-	1.61

Pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa pada ketiga sampel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dalam siklus pertamanya menunjukkan beberapa kali reaksi reduksi. Reaksi reduksi pada  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  terjadi pada posisi diatas 1 volt sedangkan posisi lain menunjukkan reaksi yang terjadi pada elektrolit serta unsur karbon yang terkandung pada sampel anoda.

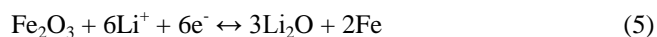
Berdasarkan hasil pengujian CV dapat diamati grafik yang terbentuk akibat pengaruh konsentrasi lisin yang disajikan pada gambar 4. Pada gambar tersebut didapatkan informasi mengenai intensitas arus oksidasi dan reduksi, kemudian jumlah oksidasi dan reduksi setiap siklusnya dan pada grafik tersebut dapat diketahui apakah terbentuk solid electrolyte interface (SEI) pada permukaan elektroda dengan elektrolit yang digunakan. Menurut (Xiang JY, 2010), SEI adalah lapisan tipis berbentuk seperti gel yang mengandung oligomer berbasis etilen-oksida,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , dan lithium alkil karbonat ( $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ), selama proses discharging pertama.



Pada saat proses discharge, terjadilah reaksi oksidasi pada anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang memenuhi persamaan reaksi :



Dan pada saat charge terjadi reaksi reduksi dengan persamaan:



Pada sampel dengan konsentrasi 0.5 mol lisin Gambar 4 (a) intensitas arus oksidasinya berada disekitar 50-200 mA/gr baik pada siklus pertama hingga ke 3, mengindikasikan cukup banyaknya  $\text{Li}^+$  yang mampu dilepaskan. Puncak reduksi terjadi pada siklus pertama, dimana  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  berubah menjadi Fe, dan  $\text{Li}^+$  masuk kedalam anoda . Puncak oksidasi menunjukkan posisi proses charging baterai. Pada proses ini terjadi dekomposisi  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Pada ketiga sampel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang dihasilkan hanya terdapat masing-masing 1 puncak oksidasi pada ketiga siklus dan puncak reduksi hanya terjadi pada siklus pertama saja. Hal ini mengindikasikan terbentuk solid electrolyte interface (SEI) antara permukaan anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan elektrolit  $\text{LiPF}_6$ , menurut (Xiang JY. 2010) SEI yang terbentuk kemungkinan adalah LiF berupa film tipis seperti gel. Tidak adanya puncak reduksi pada siklus ke 2 dan 3 ini kemungkinan adalah SEI yang terbentuk terlalu tebal dan kemungkinan yang kedua adalah SEI yang terbentuk pada saat reduksi siklus 1 dan 2 tidak terdekomposisi pada proses oksidasi yang menyebabkan anoda mampu menginterkalasi Li pada siklus ke 2 dan 3.

Ketiga kurva yang dihasilkan pada Gambar 4 tersebut sebenarnya menunjukkan kurva CV yang baik namun kurang ideal. Hal ini dapat terlihat dari ketiga kurva yang menunjukkan kerapatan garis kurva yang sangat dekat ketika terjadi polarisasi menuju interkalasi dan deinterkalasi ion  $\text{Li}^+$ . Sedangkan data untuk nilai intensitas yang terbentuk dapat dilihat pada Tabel 3.

**Tabel 3** Intensitas puncak pada variasi pembentukan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

No.	Material Anoda (mol lisin)	Intensitas puncak (mA/gr)	
		Oksidasi	Reduksi
1	0.5	28.3	-241.33
2	1	151.73	-1166.7
3	2	147.89	-1469

Pada Tabel 3 terlihat bahwa ketiga kurva hasil uji CV memperlihatkan bahwa terdapat intensitas reduksi dan oksidasi yang berbeda dari masing-masing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan variasi penambahan Lisin. Terlihat bahwa semakin besar penambahan lisin maka semakin besar pula intensitas arus yang dihasilkan. Semakin besar intensitas yang dihasilkan akan mempengaruhi kecepatan transfer elektron pada material  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tersebut. Apabila transfer elektronnya semakin baik, maka hal ini akan berefek pada sifat konduktivitas listriknya yang semakin baik. Maka, dari pengujian CV tersebut didapatkan bahwa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dari 2 mol Lisin memiliki kemampuan transfer elektron yang lebih baik dibandingkan variasi lainnya. Hal ini juga menunjukkan bahwa sifat konduktivitas listrik  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan komposisi Lisin yang lebih tinggi pada larutan elektrolit  $\text{LiPF}_6$  lebih

baik dibandingkan material  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan variasi komposisi dibawahnya.

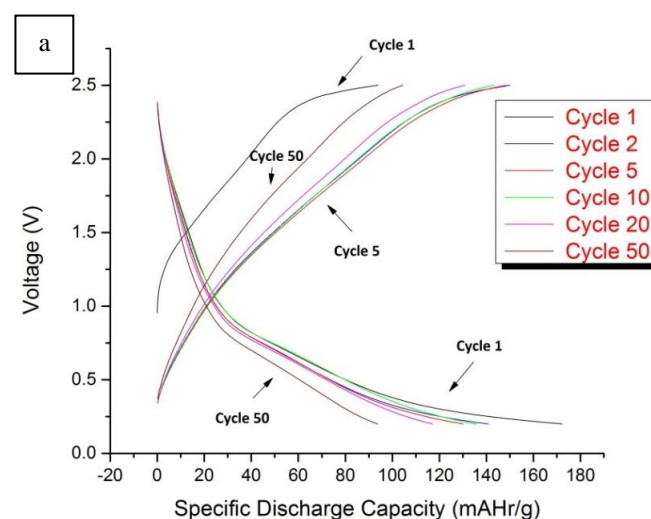
Pada pengamatan SEM pada Gambar 3 memang jelas terlihat bahwa material  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dari 2 mol Lisin memiliki kisaran ukuran kristal yang paling kecil, yang akan meningkatkan kinetic intercalation dari ion lithium sehingga memberi efek transfer ion yang lebih baik dibandingkan variasi komposisi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lainnya. Maka, dapat disimpulkan bahwa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bisa digunakan sebagai material anoda pada baterai ion lithium rechargeable dengan elektrolit aqueous tanpa terjadinya evolusi oksigen dan hydrogen secara serius.

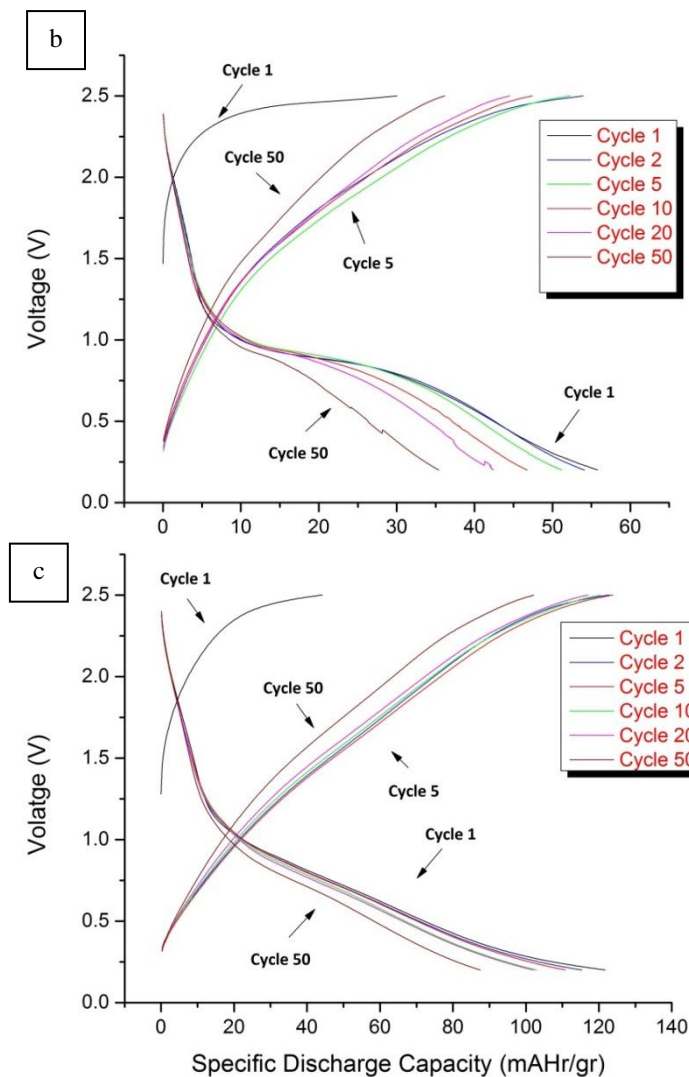
#### D. Analisa Hasil Uji Galvanostatic Charge-Discharge

Pada pengujian *charge-discharge* digunakan peralatan Galvanostat Charge-Discharge tipe Won A-Tech WBSC3000. Pengujian tersebut bertujuan untuk mengetahui kemampuan suatu material untuk menyimpan energi. Kapasitas energi atau muatan yang dihasilkan dari pengujian ini dinyatakan dalam satuan mAh/gram. Adapun data-data yang diperoleh dari pengujian *charge-discharge* berupa jumlah cycle, voltage, capacity, efficiency yang nantinya akan dikonversikan ke menjadi kurva kapasitas (mAh/g) – potensial (V).

Dalam proses pengujian ini, anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang berada pada larutan *aqueous* elektrolit 1M  $\text{LiPF}_6$  dengan range voltase antara 0,01 – 2,5 V. Kemudian, sel juga menggunakan laju kapabilitas sebesar 0,5 C. Adapun data massa material  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  untuk pengujian Charge-discharge yang digunakan yaitu (3 mg) 0.5 mol, (38 mg) 1.0 mol, (4 mg) 2.0 mol.

Adapun pengujian galvanostat charge-discharge ini dilakukan sebanyak 50 *cycle*. Pada *cycle* pertama dilakukan analisa dari mengenai potensial dan kapasitas yang dialami oleh anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sehingga terbentuk kurva kapasitas (mAh/g) - potensial (V) pada Gambar 5.





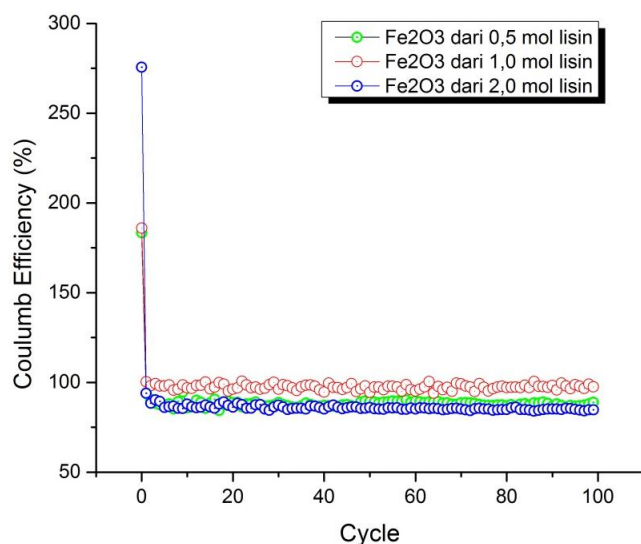
**Gambar 5** Kurva *charge-discharge* dari pembentukan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dari variasi (a) 0.5 mol Lysin (b) 1 mol Lysin (c) 2 mol Lysin untuk cycle 1, 2, 5, 10, 20, 50

Pada Gambar 5 dapat dilihat bahwa untuk menentukan kapasitas yang dihasilkan dengan memperhatikan kurva berwarna hitam (*charge*), pada kurva (a) Gambar 4.5 ditampilkan untuk anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dari 0.5 mol lysin memiliki kapasitas terbesar ketika Cycle 1 sebesar 172.33 mAh/g dan kapasitas terkecil setelah 50 Cycle 93.83 mAh/gr. Dapat dilihat bahwa anoda dari 0.5 mol lysin mengalami penurunan sebesar 45.4% nilai kapasitansi awalnya setelah 50 Cycle.

Selanjutnya, pada kurva (b) Gambar 5 untuk anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dari 1 mol lysin memiliki kapasitas sebesar 55.68 mAh/g dan kapasitas terkecil setelah 50 Cycle 35.4 mAh/gr. Dapat dilihat bahwa anoda dari 1 mol lysin mengalami penurunan sebesar 36.4% nilai kapasitansi awalnya setelah 50 Cycle.

Pada kurva (c) Gambar 5 untuk  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dari 2 mol lysin menampilkan kapasitas terbesar pada cycle 1 sebesar 121.89 mAh/gr dan kapasitas terkecil setelah 50 Cycle 87.64 mAh/gr. Dapat dilihat bahwa anoda dari 2 mol lysin mengalami penurunan sebesar 28% nilai kapasitansi awalnya setelah 50 Cycle.

Kita juga dapat melihat kurva performa stabilitas cycle dari ketiga sampel pada Gambar 6.



**Gambar 6** Performa *Cycling* dari pembentukan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

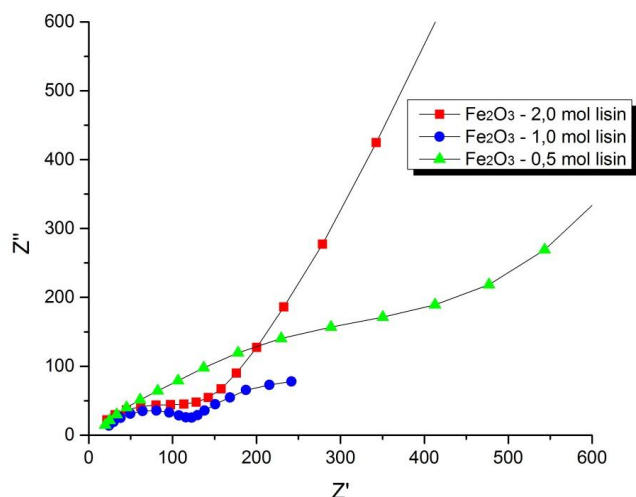
Pada Gambar 6 terlihat bahwa kapasitansi dari ketiga baterai setelah 99 Cycle sangatlah stabil. Dari semua nilai tersebut dapat dikatakan bahwa nilai penurunan nilai kapasitas linear dimana nilai tertinggi dicapai pada Cycle 1 dan terkecil ketika 50 Cycle. Dari ketiga anoda yang diuji anoda dari 0,5 mol lysin memiliki nilai kapasitansi awal yang terbesar hal ini bila dikaitkan dengan hasil CV dikarenakan anoda dari 0,5 mol lysin memiliki puncak intensitas oksidasi dan reduksi yang tertinggi sehingga de/interkalasi yang terjadi didalamnya juga lebih cepat dan banyak. Serta apabila dikaitkan dengan hasil SEM pada Gambar 3 bahwa sebaran ukuran partikel yang semakin kecil ini sangat memberikan keleluasaan ion-ion  $\text{Li}^+$  untuk mengalami interkalasi dan de-interkalasi secara kontinyu, sehingga laju stabilitas anoda menjadi lebih baik.

Namun apabila dilihat dari stabilitas kapasitansi dari ketiga variasi anoda anoda dari 1 mol lysin memiliki nilai penurunan yang terkecil yaitu 28 %. Hal ini sesuai dengan teori yang menyatakan bahwa struktur porus yang dihasilkan dari sintesa menggunakan lysin mampu meningkatkan kemampuan stabilitas kapasitansinya (Zhang et al., 2013).

#### E. Analisa Hasil Uji Electrical Impedance Spectroscopy

Pengujian (EIS) dilakukan menggunakan alat Hioki 3522 pada sel baterai lithium ion dengan anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dan elektrolit 1M  $\text{LiPF}_6$ . Data yang didapat berupa grafik *Nyquist plot* dengan sumbu - x adalah tahanan real ( $Z'$ ) dan sumbu - y adalah nilai tahanan dalam bidang imajiner ( $Z''$ ). Pengujian EIS dilakukan pada koin sel baterai lithium setelah dilakukan pengujian CV dan *charge discharge*.

Nilai dari impedansi didapatkan untuk mengetahui adanya proses interkalasi ion lithium yang terjadi antara *interface* pada anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dan larutan elektrolit  $\text{LiPF}_6$ . Bentuk dari grafik EIS yang didapatkan yaitu berbentuk *semicircle* dan *slopes*. Dari hasil EIS akan menguatkan daripada hasil *galvanostatic charge – discharge* dan perbandingan dari hasil pengujian dari XRD pada Gambar 2 dan perhitungan ukuran kristal menggunakan persamaan *Debye Scherrer* serta ukuran morfologi hasil pengujian SEM pada Gambar 3. Pada Gambar 7 di bawah ini merupakan hasil grafik EIS dari  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan variasi komposisi 0.5 mol, 1 mol, dan 2 mol lysin.



Gambar 7 Grafik EIS Nyquist plot

Dari hasil plotting grafik pada Gambar 7 didapatkan nilai  $R_s$  dan  $R_{ct}$  untuk masing-masing variasi lisin seperti pada Tabel 4.

Tabel 4 Nilai  $R_s$  dan  $R_{ct}$  untuk Masing-masing Konsentrasi Lisin

Konsentrasi Lisin (mol)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )
0.5	8.36	336.08
1.0	20.38	114.47
2.0	12.55	109.31

Nilai  $R_s$  sangat menentukan kemampuan transfer elektron dari elektrolit suatu sampel dimana semakin kecil nilai  $R_s$  maka akan semakin baik, begitu juga sebaliknya. Disini terlihat bahwa nilai  $R_s$  terkecil dimiliki oleh sampel 0.5 mol lisin dan terbesar dimiliki oleh variasi sampel 1.0 mol lisin sehingga dapat dikatakan bahwa elektrolit dari sampel 1.0 mol lisin memiliki kemampuan transfer elektron terendah.

Nilai  $R_{ct}$  menunjukkan impedansi yang dimiliki oleh sampel tersebut dimana semakin kecil impedansi maka akan semakin baik de/interkalasi ion  $\text{Li}^+$  yang terjadi, begitu juga sebaliknya. Dapat dilihat disini bahwa nilai  $R_{ct}$  terkecil dimiliki oleh sampel dengan variasi 2.0 mol lisin sehingga dapat dikatakan hal ini akan membantu memudahkan pertukaran ion pada sampel ini.

#### IV. KESIMPULAN

Berdasarkan dari hasil analisis data dan pengujian yang dilakukan pada penelitian ini ditunjukkan bahwa sampel dengan penambahan lisin 2 mol menghasilkan performa terbaik. Dimana sampel tersebut menghasilkan puncak difraksi tajam dengan intensitas yang paling tinggi yang mengindikasikan fasa kristalin yang lebih banyak serta menunjukkan ukuran kristal yang paling kecil yaitu 60.094 nm. Pada  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang dihasilkan menunjukkan bentuk morfologi *microsphere* dengan diameter yang paling kecil yaitu  $0.15\mu\text{m} - 1.5\mu\text{m}$ . Fasa kristalin dari anoda berpengaruh terhadap hasil pengujian performa elektrokimianya ditunjukkan oleh hasil pengujian *charge/discharge* yang menunjukkan kapasitas spesifik mencapai 121.89 mAh/gr pada siklus pertama dan hanya

mengalami *capacity fading* sebesar 28% mengindikasikan material anoda mampu menahan reaksi redoks selama 100 siklus dengan kestabilan yang baik serta menghasilkan *charge transfer resistance* yang cukup rendah mencapai 109.31  $\Omega$ . Anoda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan konsentrasi lisin 2 mol memiliki potensi yang besar sebagai material anoda untuk baterai ion lithium.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Arico, A.S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascom, J.M., Schalkwijk, W.V. 2005. "Nanostructured materials for advance energy conversion and storage devices". Journal of Natural Material, 4, p. 366 – 377.
- [2] Diansheng, L. 2011. *Lithium-ion cells using  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Anode Material*. Engineering Science Programme, National University of Singapore.
- [3] Durmus, Z., Kavas, H., Toprak, M.S., Baykal, A., Altincekic, T.G., Aslan, A., Bozkurt, A., Cosgun, S. 2009. *L-Lysine Coated IronOxide Nanoparticles: Synthesis, Structural and Conductivity Characterization*. Journal of Alloys and Compund. 484, p 371-376
- [4] Fernandez B.R. 2011. "Makalah Sintesis Nanopartikel". Padang: Pascasarjana Universitas Andalas
- [5] Horovitz, O., Mocanu, A., Tomoaia, G., Bobos, L., Dubert, D., Daian, I., Yusanis, T., Tomoaia-Cotisel, M. 2007. *Lysine Mediated Assembly of Gold Nanoparticles*. Dedicated to Proffesor Ionel Haiduc. President of The Romanian Academy at His 70<sup>th</sup> anniversary. Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia.
- [6] Kaur, R. 2012. *Lysine Functionalized Nanodiamonds: Synthesis, Characterization and Potential as Gene Delivery Agents*. Thesis Submitted. Saskatoon: University of Saskatchewan
- [7] Mo, Z., Gou, H., He, J., Yang, P., Feng, C., dan Guo, R. 2012. *Controllable synthesis of functional nanocomposites: Covalently functionalize graphene sheets with biocompatible L-lysine*. Journal of Applied Surface Science, 258, p.8623-8628.
- [8] Nazar, L.F., Goward, G., Leroux, F., Duncan, M., Huang, H., Kerr, T., Gaubicher, T. 2011. "Nanostructured materials for energy storage". Inorganic Materials 3(2001)191-200
- [9] O'Donoghue, M. 1983. *A guide to Man-made Gemstones. Great Britain: Van Nostrand Reinhold Company*. p. 40–44. ISBN 0-442-27253-7.
- [10] Penki, T.R., Shivakumara, S., Minakshi, M., dan Munichandraiah, N. 2015. *Porous Flower-like- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructure: A High Performance Anode Material for Lithium-ion Batteries*. Journal of Electrochimica Acta, 167, p. 330-339.
- [11] Song, M. K, Park, S., Faisal, M., Alamgir, J. C., Meilin, L. 2011. "Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives". Materials Science and Engineering R 72(2011)203-252
- [12] Suchanek, W. L, dan Riman, R E. 2006. *Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders*. Journal of Advances in Science and Technology, 45, p.184-193.
- [13] Sun, Y., Zhang, J., Huang, T., Liu, Z., dan Yu, A. 2013. *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNTs Composites As Anode Materials for Lithium Ion Batteries*. Journal of Electrochemical Science, 8, p. 2918-2931.
- [14] Vijayan L. and Govindaraj, G. 2012. "NASICON Materials: Structure and Electrical Properties". Kalapet, India: Department of Physics, Pondichery University
- [15] Zhang, J., Sun, Y., Yao, Y., Huang, T., dan Yu, A. 2013. *Lysine-assisted Hydrothermal Synthesis of Herarchically Porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microsphere as Anode Material for Lithium-ion Batteries*. Journal of Power Source, 222, p. 59-65.